



# AUSLEGESCHRIFT 1 034 358

B 36061 IVb/39c

ANMELDETAG: 10. JUNI 1955

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 17. JULI 1958

## 1

Es ist bekannt, pulverförmige Kondensationsprodukte aus Aldehyden und aminoplastbildenden Verbindungen, z. B. Harnstoffen, Melaminen oder Dicyandiamid, durch Versprühen der Lösungen ihrer Kondensationsprodukte bei erhöhter Temperatur herzustellen. Das Versprühen kann in Trockentürmen, z. B. in einem sogenannten Krause-Turm, in heiße Luft erfolgen. Zuvor werden die Kondensationsprodukte in bekannter Weise in Gegenwart von Kondensationsmitteln hergestellt, die anschließend an die Kondensationsreaktion und vor dem Sprühtrocknen z. B. durch Neutralisation unwirksam gemacht werden. Die Kondensatlösungen werden nun teilweise entwässert und schließlich versprüht. Das Entwässern vor dem Sprühtrocknen ist erforderlich, weil die Ausnutzung der Wärmeenergie beim Sprühtrocknen verhältnismäßig schlecht ist. Die Konzentration der Kondensatlösung darf jedoch beim Entwässern etwa 40 bis 50% nicht übersteigen, weil sonst die Lösungen so viskos werden, daß sie sich nicht mehr versprühen lassen.

Es wurde nun gefunden, daß man leicht pulverförmige Kondensationsprodukte herstellen kann, wenn man Lösungen von Aminoplaste bildenden Verbindungen und Aldehyden oder von Methylolverbindungen der Aminoplaste bildenden Verbindungen durch Zugabe sauer wirkender Kondensationsmittel auf ein  $p_H$  von 5 oder darunter bringt und unmittelbar danach bei erhöhter Temperatur versprüht. Es lassen sich hierbei auch hochkonzentrierte Lösungen versprühen, weil deren Viskosität niedrig ist. So erhält man z. B. beim Versprühen einer Lösung aus Harnstoff und wäßrigem 40%igem Formaldehyd im Molverhältnis 1 : 2 sowie einem stark sauren Kondensationsmittel, z. B. Ameisensäure, bei einem  $p_H$  von etwa 2,5 bei etwa 110° C Endtemperatur in wenigen Sekunden hochkondensierte trockene Produkte. Verwendet man weniger stark saure Kondensationsmittel, z. B. Essigsäure oder Borsäure, wobei das  $p_H$  der Lösung etwa 3 bis 14 beträgt, oder stark saure Kondensationsmittel in geringerer Konzentration, so lassen sich weniger stark kondensierte, in Wasser leichtlösliche Produkte erhalten, die man anschließend in trockenem Zustand noch weiter in der Wärme behandeln kann, bis sie den gewünschten Löslichkeitsgrad erreicht haben. Desgleichen lassen sich je nach der Temperatur, bei der die Kondensatlösungen versprüht werden, Produkte mit den verschiedensten Löslichkeitseigenschaften herstellen. Beispielsweise lassen sich in Wasser leichtlösliche, aber auch zu bestimmten Anteilen in Wasser nur noch dispergierbare Kondensationsprodukte gewinnen. Schließlich lassen sich auch, falls dies gewünscht wird, wasserunlösliche Harzpulver herstellen. Auch durch Änderung des Molverhältnisses

## Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Kondensationsprodukten

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik  
Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein

Dr. Hans Scheuermann,  
Ludwigshafen/Rhein-Oggersheim,  
und Dr. Robert Uloth f, Ludwigshafen/Rhein-Oppau,  
sind als Erfinder genannt worden

## 2

zwischen aminoplastbildender Verbindung und Aldehyd können die Eigenschaften der Harzpulver weitgehend geändert werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten pulverförmigen Kondensationsprodukte sind auch in den Fällen, in denen sie in Wasser vollständig löslich sind und noch saure Härtungsmittel enthalten, beständig und kondensieren nicht weiter. Die Wirkung des Härtungsmittels tritt erst wieder in Erscheinung, wenn das Harzpulver gelöst wird. Es lassen sich aber auch flüchtige Härtungsmittel, z. B. Ameisensäure, verwenden, die sich während des Sprühtrocknens bzw. der anschließenden thermischen Behandlung des Harzpulvers verflüchtigen.

Die erfindungsgemäße Herstellung von Kondensationsprodukten aus den Ausgangsstoffen während des Sprühtrocknens kann diskontinuierlich und in technisch besonders günstiger Weise kontinuierlich vorgenommen werden. Vorteilhafterweise werden die annähernd neutralen Lösungen der aminoplastbildenden Verbindungen in wäßrigem Formaldehyd im Vakuum eingeeengt. Wegen der niedrigen Viskosität der Lösungen der sich bildenden Anlagerungsverbindungen lassen sie sich bis zu einer Konzentration von etwa 60 bis 80% leicht im Vakuum konzentrieren und können trotzdem gut versprüht werden. Die die Kondensation rasch herbeiführenden sauren Verbindungen werden den hochkonzentrierten Kondensatlösungen zweckmäßig unmittelbar vor dem Versprühen zugesetzt. Zum Beispiel können sie in die dem Sprühturm zufließende Lösung der aminoplastbildenden Verbindung und des Aldehyds kurz vor dem Versprühen durch Dosierpumpen eingespritzt werden. Im Sprühturm herrscht vorzugsweise eine Temperatur von

etwa 90 bis 120° C. Die Temperatur der in den Sprühturm eintretenden Luft beträgt vorteilhaft zwischen etwa 150 und 250° C. Soll das getrocknete Harzpulver noch thermisch nachbehandelt werden, so kann es zweckmäßig in Abtrennvorrichtungen, z. B. Zyklonen, aufgefangen und in diesen einige Zeit, z. B. einige Sekunden bis Minuten, z. B. auf etwa 100 bis 150° C erhitzt werden.

Die erhaltenen Kondensatpulver sind vorzüglich zur Herstellung von Leimen geeignet.

Die in den Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile.

#### Beispiel 1

Man löst 1 Mol Harnstoff bei Raumtemperatur in einer 2 Mol Formaldehyd enthaltenden neutralen 30%igen wäßrigen Lösung, fügt Ameisensäure zu, bis das  $p_H$  3,5 beträgt, und versprüht die Lösung unmittelbar danach durch eine Düse in einen Trockenturm. Dieser Trockenturm wird von heißer Luft durchströmt, die auf etwa 120° C erwärmt ist. Man erhält ein fast neutrales Kondensatpulver, das sich in der halben Gewichtsmenge Wasser zu einem streichfähigen Leim der üblichen Viskosität lösen läßt. Versetzt man diese wäßrige Lösung mit wenigen Gewichtsteilen einer wäßrigen Ammoniumchloridlösung, so erhält man einen kalt härtenden Leim von vorzüglicher Bindekraft.

#### Beispiel 2

Eine etwa 45%ige Lösung von Dimethylolharnstoff wird mit Ameisensäure auf  $p_H$  5 angesäuert und unmittelbar danach durch eine Düse in einen Strom auf 125° C erhitzter Luft versprüht. 100 Teile des erhaltenen Kondensatpulvers können mit 60 Teilen Wasser angerührt werden und geben nach Zusatz einer geringen Menge Ammoniumchloridlösung einen Kaltleim, der ausgezeichnet abbindet.

#### Beispiel 3

Eine Lösung von 1 Mol Harnstoff in 2 Mol neutralem 30%igem wäßrigem Formaldehyd wird bei annähernd neutraler Reaktion in einem Vakuumverdampfer bis zu einem Trockengehalt von 60 bis 70% konzentriert. Zu 100 Teilen der einer Sprühscheibe zufließenden konzentrierten Lösung fügt man

mittels einer Dosierpumpe 3 Teile einer 30%igen Diammoniumphosphatlösung und versprüht unmittelbar danach mit Luft von einer Eintrittstemperatur von 170° C. Der Zulauf der Lösung wird so geregelt, daß die dehn Sprühturm verlassende Luft noch eine Temperatur von 105 bis 110° C hat. Das in den Zyklonen abgeschiedene Leimpulver läßt sich mit Wasser im Verhältnis 1:1 zu einer Leimlösung anrühren, die sich 6 bis 7 Stunden verarbeiten läßt. Die Leimlösung kann ohne weitere Zugabe von Härtungsmitteln für Heißverleimungen verwendet werden. Es ergaben sich folgende Reißwerte:

trocken, nach 24 Stunden .....	50 kg/cm <sup>2</sup>
nach 48 Stunden Wässern .....	46 „
nach 96 Stunden Wässern .....	46 „

#### Beispiel 4

In 1500 Teilen neutralem 30%igem wäßrigem Formaldehyd werden durch Erwärmen auf 60 bis 70° C 126 Teile Melamin und nach dem Wiederabkühlen auf 40° C 360 Teile Harnstoff gelöst. Man kühlt die Lösung ab, fügt Ameisensäure hinzu, bis das  $p_H$  etwa 4,5 beträgt, und versprüht unmittelbar danach. Man erhält ein Leimpulver, das in Wasser leicht löslich ist. Mit der Leimlösung lassen sich nach Zusatz von 1% Diammoniumphosphat bei 120° C kochfeste Verleimungen herstellen.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Kondensationsprodukten, dadurch gekennzeichnet, daß man Lösungen von aminoplastbildenden Verbindungen und Aldehyden oder von Methylolverbindungen der aminoplastbildenden Verbindungen durch Zugabe sauer wirkender Kondensationsmittel auf einen  $p_H$ -Wert von 5 oder darunter bringt und unmittelbar danach bei erhöhter Temperatur versprüht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die getrockneten Kondensatpulver thermisch nachbehandelt werden.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
Deutsche Patentschrift Nr. 828 576;  
USA.-Patentschrift Nr. 2 485 059.